POROUS CLAY HETEROSTRUCTURE FOR WASTEWATER TREATMENT : A DEVELOPMENT FROM BENTONITE CLAY IN THAILAND

Rangrong Tassanapayak

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2008

512031

Thesis Title:	Porous Clay Heterostructure for Wastewater Treatment: A Development from Bentonite Clay in Thailand
By:	Rangrong Tassanapayak
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya
	Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Master of Science

..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

.....
(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)

.....
(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan)

.....
(Asst. Prof. Manit Nithitanakul)

.....
(Asst. Prof. Teerayuth Lapornchareonvong)

ABSTRACT

4972026063: Polymer Science Program
Rangrong Tassanapayak: Porous Clay Heterostructure for Wastewater Treatment: A Development from Bentonite Clay in Thailand
Thesis Advisors: Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya and Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan 69 pp.
Keywords: Porous clay heterostructures/ Bentonite/ Heavy metal/ Organic Pollutant/ Adsorption

A wide variety of toxic metals and organic chemicals are discharged to the environment as industrial or laboratory wastes, causing serious water, air, and soil pollution. One of the interesting materials for using as the adsorbents to adsorb these pollutants in wastewater treatment is porous clay heterostructures (PCHs). These porous materials are obtained by the surfactant-directed assembly of mesostructured silica within clay layers. In the present work, the PCHs were synthesized within the galleries of Na-bentonite clay by the polymerization of tetraethoxysilane (TEOS) in cetyltrimethylammonium ion and dodecylamine templates. These PCHs were functionalized with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) and *N,N*-dimethyl-decylamine to obtain the MP-PCH and DM-PCH for utilizing as heavy metal and organic pollutant adsorbent, respectively. According to N_2 adsorption-desorption data, the results show that PCH, MP-PCH and DM-PCH had surface areas of 549.7, 488.7 and 459.9 m^2/g, average pore diameter in the supermicropore to small mesopore range of 3.16 , 3.28 and 3.31 nm and pore volume of 0.45, 0.48 and 0.56 cc/g, respectively. Moreover, these adsorbents were investigated the adsorption properties which concerned with their function as adsorbents for aqueous solution. The results show that the adsorption capacity of MP-PCH was 0.22, 0.24, 0.50 , 0.48 and 0.11 mmol/g for Cd, Cu, Mn, Ni and Pb, respectively and the adsorption capacity of DM-PCH was 3.6 and 1.4 mM/g for 4-chloroguiacal or 2,6-dinitrophenol, respectively. They point out the potential of these PCHs for utilizing as the heavy metal and organic pollutant adsorbents in wastewater treatment.

บทคัดย่อ

รังรอง ทัศนพยัคฆ์ : ดินเหนียวรูพรุนเพื่อการบำบัดน้ำเสีย : การพัฒนาแร่เบนโทไนต์จากประเทศไทย (Porous Clay Heterostructure for Wastewater Treatment: A Development from Bentonite Clay in Thailand) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. หทัยกานต์ มนัสปิยะ และ รศ.ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์ 69 หน้า

โลหะมีพิษและสารเคมีอินทรีย์หลายชนิดในรูปของเสียทางอุตสาหกรรมหรือห้องปฏิบัติการซึ่งถูกปล่อยสู่สิ่งแวดล้อมนั้นเป็นสาเหตุให้เกิดมลพิษทางน้ำ ดิน และอากาศ ดินที่มีการดัดแปลงโครงสร้างให้มีรูพรุนเป็นวัสดุที่น่าสนใจชนิดหนึ่งที่นำไปใช้ในการบำบัดน้ำเสีย วัสดุที่มีรูพรุนเหล่านี้ได้จากการสังเคราะห์ผ่านการสร้างโครงสร้างของซิลิกาล้อมรอบสารลดแรงตึงผิวที่รวมตัวกันอยู่ระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียว ในงานวิจัยนี้ ดินที่มีการดัดแปลงโครงสร้างให้มีรูพรุนถูกสังเคราะห์ขึ้นในระหว่างชั้นของดินโซเดียม-เบนโทไนต์โดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชั่นของเตตระเอธอกซีไซเลนในสารลดแรงตึงผิวแม่แบบ (เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียม และโดเดคซิลามีน) ดินที่มีการดัดแปลงโครงสร้างให้มีรูพรุนเหล่านี้ถูกนำมาเติมหมู่ฟังก์ชั่นด้วยเมอร์แคปโตพรอพิลไตรเมธอกซี่ไซเลน และไดเมธิลเดคซิลามีน ได้เป็นดินที่มีการดัดแปลงโครงสร้างให้มีรูพรุนที่ถูกเติมด้วยหมู่เมอร์แคปโต และหมู่อะมิโนซึ่งมีตำแหน่งจำเพาะเพื่อใช้ประโยชน์สำหรับเป็นตัวดูดจับโลหะและสารเคมีอินทรีย์มีพิษตามลำดับ จากการศึกษาการเกิดโครงสร้างรูพรุนด้วยเทคนิคการดูดซับถ้าซไนโตรเจนพบว่าดินที่มีการดัดแปลงโครงสร้างรูพรุนและดินที่มีการดัดแปลงโครงสร้างให้มีรูพรุนที่ถูกนำมาเติมหมู่ฟังก์ชั่นด้วยเมอร์แคปโตพรอพิลไตรเมธอกซี่ไซเลน และไดเมธิลเดคซิลามีน มีพื้นที่ผิว 549.7, 488.7 และ 459.9 เมตร^2/กรัม, ขนาดรูพรุน 3.16, 3.28 และ 3.31 นาโนเมตร, และปริมาตรรูพรุน 0.45, 0.48, 0.56 เซนติเมตร^3/กรัม ตามลำดับ นอกจากนี้ ได้ทำการศึกษาคุณสมบัติความสามารถในการดูดจับของตัวดูดจับเหล่านี้ พบว่าความสามารถในการดูดจับโลหะของดินที่มีการดัดแปลงโครงสร้างให้มีรูพรุนเหล่านี้ถูกนำมาเติมหมู่ฟังก์ชั่นด้วยเมอร์แคปโตพรอพิลไตรเมธอกซี่ไซเลน เป็น 0.22, 0.24, 0.50 , 0.48 และ 0.11 มิลลิโมลต่อกรัม สำหรับ แคดเมี่ยม, ทองแดง, แมงกานีส, นิกเกิล และ ตะกั่ว ตามลำดับ และความสามารถในการดูดจับสารเคมีอินทรีย์มีพิษของดินที่มีการดัดแปลงโครงสร้างให้มีรูพรุนที่ถูกนำมาเติมหมู่ฟังก์ชั่นด้วยเอ็น-เอ็นไดเมธิลเดคซิลามีน เป็น 3.6 และ1.4 มิลลิโมลาร์ต่อกรัม สำหรับ คลอโรกูอาคอล และไดไนโตรฟีนอลตามลำดับ ซึ่งพบว่ามีความเป็นไปได้ที่จะนำดินเหนียวรูพรุนนี้ใช้ประโยชน์สำหรับเป็นตัวดูดจับโลหะและสารเคมีอินทรีย์มีพิษในการบำบัดน้ำเสีย

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, the author would like to gratefully give special thanks to her advisors, Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya and Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan for their intensive suggestions, valuable guidance and vital help throughout this research. In addition, the author deeply thanks to Asst. Manit Nithitanakul and Asst. Prof. Teerayuth Liwporncharoenvong for serving on her thesis committee.

The author is grateful for the partial scholarship from the Asahi glass foundation ; Polymer Processing and Polymer Nanomaterials Research Unit, The Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for the scholarship and funding of this work.

Special thanks go to all of the Petroleum and Petrochemical College's faculties who have tendered invaluable knowledge and to the college staff who willingly gave support and encouragement.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all her PPC friends for their friendly assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. Also, the author is greatly indebted to her parents and her family for their support, love and understanding

TABLE OF CONTENTS

		PAGE
Title Page		i
Abstract (in English)		iii
Abstract (in Thai)		iv
Acknowledgements		v
Table of Contents		vi
List of Tables		viii
List of Figures		ix
Abbreviations		xi
CHAPTER		
I	**INTRODUCTION**	1
II	**LITERATURE REVIEW**	3
III	**EXPERIMENTAL**	22
IV	**POROUS CLAY HETEROSTRUCTURE FOR WASTEWATER TREATMENT: A DEVELOPMENT FROM BENTONITE CLAY IN THAILAND**	28
	4.1 Abstract	28
	4.2 Introduction	29
	4.3 Experimental	30
	4.4 Results and Discussion	35
	4.5 Conclusions	52
	4.6 Acknowledgements	52
	4.7 References	53

CHAPTER		PAGE
V	**CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS**	54
	REFERENCES	56
	APPENDICES	60
	Appendix A	60
	Appendix B	65
	CURRICULUM VITAE	69

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	Chemical formula and characteristic parameter of commonly used 2:1 phyllosilicates	5
	CHAPTER IV	
4.1	Porosity characteristics of bentonite, PCH , DM-PCH and MP-PCH	42
4.2	% element of bentonite and MP-PCH	43
4.3	Adsorption capacity of heavy metal on MP-PCH in suitable pH and contact time	47
4.4	% element of MP-PCH(1) and MP-PCH(2)	48
4.5	Reported adsorption capacities (mg/g) for various materials	51

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
	CHAPTER II	
2.1	Structure of 2:1 phyllosilicates	4
2.2	Functionalization of mesoporous silicates by grafting	9
2.3	Preparation of hybrid mesoporous silicates by co-condensation	9
2.4	Schematically illustration of mechanism for formation of hybrid porous clay heterostructure (HPCH) through surfactant-directed assembly of organosilica in the galleries of clay	10
2.5	Schematic representation of the formation of the pillars in vermiculite	14
2.6	Grafting of mercaptopropylsilane groups to the inner and outer walls of mesostructural silica intercalated in smectite clay	15
2.7	The form of combination between mercapto groups and mercury ions	16
	CHAPTER IV	
4.1	The calibration curve of 4-chloroguaiacol	33
4.2	The calibration curve of 2,6-dinitrophenol	34
4.3	XRD patterns of BTN and organoclay	36
4.4	XRD patterns of PCH, MP-PCH and DM-PCH	37
4.5	TEM images of PCH, MP-PCH and DM-PCH	38
4.6	SEM images of BTN, PCH, MP-PCH and DM-PCH	40
4.7	N_2 adsorption-desorption isotherms of BTN, PCH, MP-PCH and DM-PCH	41
4.8	FTIR spectra of BTN, organoBTN, as-synthesized PCH and PCH	43
4.9	FTIR spectra of PCH and DM-PCH	44

FIGURE **PAGE**

4.10	Adsorption Capacity for each heavy metal by PCH and MP-PCH	45
4.11	Effect of concentration on the adsorption of organics pollutant	46
4.12	Effect of contact time on the adsorption of organics pollutant	47
4.13	Bar graph results of heavy metal absorbent derived from PCHs	49
4.14	Adsorption Capacity for organics pollutant by PCH and DM-PCH	49
4.15	Effect of concentration on the adsorption of organics pollutant	50
4.16	Effect of contact time on the adsorption of organics pollutant	51

ABBREVIATIONS

BTN	Na-bentonite
PCH	Porous clay heterostructure
MPTMS	3-mercaptopropyltrimethoxy silane
DMDA	*N,N*-dimethyldecylamine
MP-PCH	Porous clay heterostructure functionalized with 3-mercaptopropyl-trimethoxy silane
DM- PCH	Porous clay heterostructure functionalized with *N,N*- dimethyldecyl-amine
CTAB	Cetyltrimethylammonium bromide